

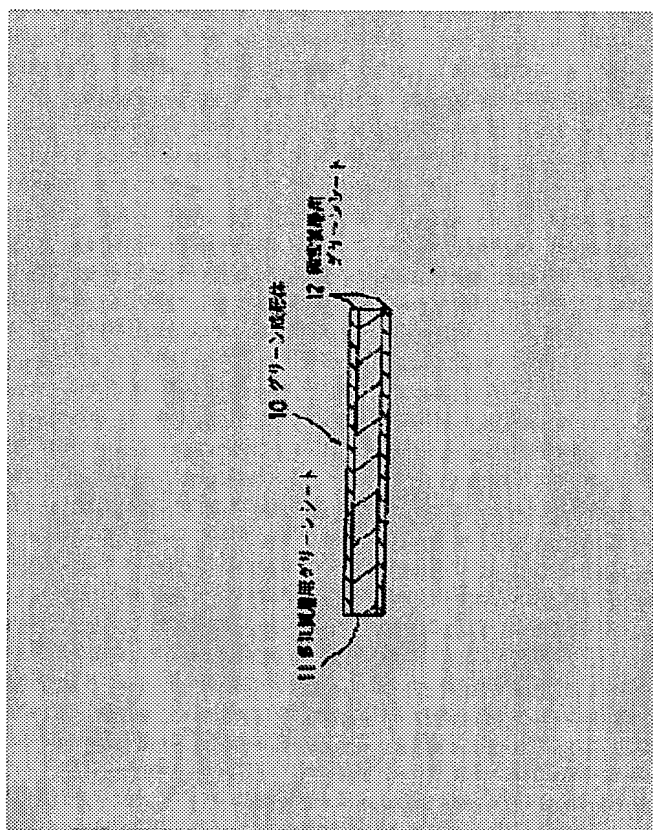
# LOW DIELECTRIC CONSTANT MULTILAYER CERAMIC BOARD AND MANUFACTURE THEREOF

**Patent number:** JP4088699  
**Publication date:** 1992-03-23  
**Inventor:** OGAWA KAZUNOBU; TOYONAGA KEIJI; ASAOKA NOBUYUKI; SATO TAKESHI; MIYAZAWA OSAMU  
**Applicant:** MITSUBISHI MATERIALS CORP  
**Classification:**  
**- International:** H05K3/46  
**- european:**  
**Application number:** JP19900203417 19900731  
**Priority number(s):** JP19900203417 19900731

## Abstract of JP4088699

**PURPOSE:** To obtain a multilayered ceramic board which is high in bending strength, excellent in dimensional accuracy, and low in dielectric constant by a method wherein a ceramic layer of high density and a porous ceramic layer are specified in alumina content and porosity respectively, and the alumina content of the porous ceramic layer is larger than that of the ceramic layer of high density.

**CONSTITUTION:** Ceramic material whose alumina content is 90-99.9% is used, and the main components of both dense ceramic layer slurry and porous ceramic layer slurry are alumina sol which makes water serve as dispersion medium. A dense ceramic layer and a porous ceramic layer are formed of the slurries concerned and dried up into green sheets, the green sheets are laminated and burned at a temperature range of 1200-1600 deg.C. At this point, a porous ceramic layer and a dense ceramic layer are so controlled as to be 20-60% and 0-5% in porosity respectively. By this setup, a porous ceramic layer of low dielectric constant is formed, which is reinforced by a dense ceramic layer, whereby a multilayered board high in bending strength and excellent in dimensional accuracy can be obtained.



Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

⑫ 公開特許公報(A) 平4-88699

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

H 05 K 3/46

識別記号

H

庁内整理番号

6921-4E

⑭ 公開 平成4年(1992)3月23日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全7頁)

⑮ 発明の名称 低誘電率多層セラミック基板及びその製造方法

⑯ 特 願 平2-203417

⑰ 出 願 平2(1990)7月31日

⑱ 発 明 者 小 川 和 伸 埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬2270番地 三菱鉱業セメント株式会社セラミックス研究所内

⑲ 発 明 者 豊 永 敬 二 埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬2270番地 三菱鉱業セメント株式会社セラミックス研究所内

⑳ 発 明 者 浅 岡 伸 之 埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬2270番地 三菱鉱業セメント株式会社セラミックス研究所内

㉑ 出 願 人 三菱マテリアル株式会社 東京都千代田区大手町1丁目6番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 須田 正義  
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

低誘電率多層セラミック基板及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

1) 多孔質セラミック層の両面又は片面に緻密質セラミック層が積層され、前記緻密質セラミック層を基板表面層及び半導体素子の回路形成層とする低誘電率多層セラミック基板において、

前記緻密質セラミック層及び前記多孔質セラミック層がそれぞれアルミナ含有量90～99.9%のアルミナ焼結体層であって、かつ前記多孔質セラミック層が前記緻密質セラミック層より多量のアルミナを含有することを特徴とする低誘電率多層セラミック基板。

2) 多孔質セラミック層の気孔率が20～60%の範囲にあり、緻密質セラミック層の気孔率が0～5%の範囲にある請求項1記載の低誘電率多層セラミック基板。

3) 水を分散媒としたアルミナゾルに焼結助剤と水溶性バインダを添加混合して緻密質層用スラリ

ーを調製し、

この緻密質層用スラリーを成膜乾燥して緻密質層用グリーンシートを成形し、

水を分散媒としたアルミナゾルに焼結助剤を添加しないか又は前記緻密質層用スラリーの焼結助剤より少量の焼結助剤と水溶性バインダを添加混合して多孔質層用スラリーを調製し、

この多孔質層用スラリーを成膜乾燥して多孔質層用グリーンシートを成形し、

前記緻密質層用グリーンシート及び多孔質層用グリーンシートの所定の位置にスルーホールを形成し、

前記緻密質層用グリーンシートにのみ導体パターン又は低抗体パターンを印刷し、

前記多孔質層用グリーンシートの両面又は片面に前記緻密質層用グリーンシートを接着剤により接着し、

前記接着したグリーンシートを1200～1600℃で焼成して積層焼結体を得る低誘電率多層セラミック基板の製造方法。

4) アルミナゾルがアルミムアルコキシドを加水分解した後、解膠処理して得られるアルミナコロイドである請求項3記載の低誘電率多層セラミック基板の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 【産業上の利用分野】

本発明はアルミナを主成分としグリーンシート多層積層法により製造される多層セラミック基板に関する。更に詳しくは超高速LSIを実装するに適した低誘電率多層セラミック基板及びその製造方法に関するものである。

#### 【従来の技術】

超高速LSIを実装するセラミック基板は、基板に形成された配線パターンを伝搬するパルス信号の遅れが少ないことが要求される。この伝搬遅延時間は基板材料の比誘電率の平方根に比例するため、基板材料を低い比誘電率にすることが不可欠になる。

アルミナを主成分とするセラミック基板は、比較的安価であるうえ、耐熱性、熱伝導性、機械的

強度、耐熱衝撃、電気絶縁性、化学的耐久性等の諸性能が非常に優れているため、実用的に最もよく使われ、その加工技術も他の材質に比べ最も進歩している。

しかし、従来のアルミナ基板の比誘電率は10~11と比較的高く、高速化に対して未だ改善する必要がある。

このため、次式に示される体積対数混合則から導かれる比誘電率 $\epsilon$ と気孔率 $P$ の関係を利用して、気孔率を高くし、基板材料を低い比誘電率にした低誘電率多層セラミック配線基板が提案されている(特開平2-77194)。

$$\log \epsilon = (1 - P) \log \epsilon_0 \dots (1)$$

(ただし、 $\epsilon_0$ は材料固有の比誘電率)

上記多層セラミック配線基板は気孔率が5%以下の焼結体層及び5~50%の焼結体層が積層された構造を備えている。この配線基板は、気孔を外気から遮断することにより吸水を防止し絶縁特性を低下させないように、基板表面層、信号層、電源層、グランド層等の主として配線パターンの

形成される層には気孔率が5%以下の焼結体層を割当て、これらの層の間には気孔率が5~50%の非常に低い比誘電率を示す焼結体層を割当てている。

この配線基板はセラミック材料の気孔率を調節する手段として、ホウケイ酸系ガラスに対する石英ガラスの比率を変化させ、気孔率の低い焼結体層には石英ガラスの含有量を減らし、気孔率の高い焼結体層にはその含有量を増やしている。

#### 【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記ガラスセラミック系基板の曲げ強度は従来のアルミナ基板の曲げ強度が約30 kgf/mm<sup>2</sup>あるのに対して20 kgf/mm<sup>2</sup>程度しかなく、高い強度を要求される用途には不向きである欠点があった。

また上記ガラスセラミック系基板の焼結後の寸法精度はアルミナ基板の寸法精度が約±1.0%であるのに対して±2.0%程度と大きい不具合があった。

更に従来のアルミナ基板が導体パターン、抵抗

体パターン等を形成するためのスクリーン印刷において使用実績の豊富な導体ペースト、抵抗ペースト等を利用できるのに対して、上記ガラスセラミック系基板は限られた導体ペースト、抵抗ペースト等しか用いることができない問題点があった。

本発明の目的は、曲げ強度が高く、寸法精度に優れ、しかも使用実績が豊富な導体ペースト等を利用できるアルミナ基板で構成された低い比誘電率の多層セラミック基板及びその製造方法を提供することにある。

#### 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明の基板は、多孔質セラミック層の両面又は片面に緻密質セラミック層が積層され、前記緻密質セラミック層を基板表面層及び半導体素子の回路形成層とする低誘電率多層セラミック基板において、前記緻密質セラミック層及び前記多孔質セラミック層がそれぞれアルミナ含有量90~99.9%のアルミナ焼結体層であって、かつ前記多孔質セラミック層

が前記緻密質セラミック層の多量のアルミナを含有することを特徴とする。前記多孔質セラミック層の気孔率が20～60%の範囲にあり、前記緻密質セラミック層の気孔率が0～5%の範囲にあることが好ましい。

また本発明のセラミック基板の製造方法では、先ず水を分散媒としたアルミナゾルに焼結助剤と水溶性バインダを添加混合して緻密質層用スラリーを調製し、この緻密質層用スラリーを成膜乾燥して緻密質層用グリーンシートを成形する。次いで水を分散媒としたアルミナゾルに焼結助剤を添加せずに水溶性バインダを添加混合して多孔質層用スラリーを調製し、この多孔質層用スラリーを成膜乾燥して多孔質層用グリーンシートを成形する。次に前記緻密質層用グリーンシート及び多孔質層用グリーンシートの所定の位置にスルーホールを形成した後、前記緻密質層用グリーンシートにのみ導体パターン又は抵抗体パターンを印刷する。更に続いて前記多孔質層用グリーンシートの両面又は片面に前記緻密質層用グリーンシートを

接着剤により接着し、前記接着したグリーンシートを1200～1600℃で焼成して積層焼結体を得る。

本発明の多孔質セラミック層及び緻密質セラミック層を構成するセラミック原料は、ともにアルミナ含有量が90～99.9%の純度の高いアルミナである。緻密質層用スラリー及び多孔質層用スラリーはともに水を分散媒としたアルミナゾルを主成分とする。このアルミナゾルはアルミニウムアルコキシドを加水分解し、解膠処理して得られる、いわゆるゾルーゲル法において調製される微細なコロイド粒子のアルミナゾルが好ましい。

緻密質層用スラリーと多孔質層用スラリーの調製方法の相違点は、前者に焼結助剤がアルミナゾル100重量%に対して0.5～10重量%含まれるのに対して、後者にはセラミック層の気孔率を増大させるために焼結助剤が全く含まれないか或いは前者より少量の焼結助剤が含まれるところにある。アルミナの焼結助剤としては、二酸化けい素、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酢酸

マグネシウム、二酸化チタン等が挙げられる。

水溶性バインダは緻密質層用スラリー及び多孔質層用スラリーにおいて、ともにアルミナゾルの固形分に対して10～80重量%添加される。このバインダは焼結時の脱バインダによりセラミック層に気孔を生じ易いため、気孔率を減少させる場合には上記範囲で少なめにアルミナゾルに添加される。水溶性バインダとしてはポリビニルアルコール、水溶性アクリル等が挙げられる。緻密質層用スラリーに含まれるバインダは多孔質層用スラリーに含まれるバインダと異なってもよい。

緻密質層用スラリー及び多孔質層用スラリーを成膜する方法としては、ドクターブレード法、押出し成形法、ロール圧延法、泥しょう鑄込み法等があるが、成形歪が少なく成形体の平滑度が良好なドクターブレード法が好ましい。多孔質層用スラリーを成膜するときに、このスラリーにアンモニア、或いはアミン類のアルカリ物質を添加してスラリー中にゲルを生成させ、気孔率を増大させることもできる。

緻密質層用のスラリー及び多孔質層用のスラリーを成膜後、30～95℃でそれぞれ乾燥して緻密質層用グリーンシート及び多孔質層用グリーンシートを成形する。これらのグリーンシートをカセットセッティングした後、所定の位置に層間の接続のためにスルーホールを形成し、緻密質層用グリーンシートにのみスクリーン厚膜印刷法により導体ペースト又は抵抗体ペーストを塗工し導体パターン又は抵抗体パターン印刷を行う。これにより導体配線層又は抵抗体層用グリーンシートが作られる。

次いで多孔質層用グリーンシートの両面又は片面に接着剤を塗布し、0～70℃の温度で5～100kg/cm<sup>2</sup>の圧力で多孔質層用グリーンシートに緻密質層用グリーンシートを接着し積層する。この接着剤としては、セルロース誘導体、アクリル系エマルジョン、酢酸ビニルエマルジョン等の水系接着剤又はアクリル系樹脂、ブチラール系樹脂、ビニール系樹脂等の非水系接着剤を用いることができる。

これらの積層数は多孔質層用グリーンシートの両面に緻密質層用グリーンシートを重ね合わせて積層した3層以外に、セラミック基板の用途に応じて緻密質層と多孔質層とを交互に重ね合わせた多数層にすることもできる。

グリーンシートを積層した後、所定の寸法に切断し、焼成炉に入れて焼成する。焼成は目的とする気孔率を得るために1200～1600℃の温度範囲で、1～2時間、大気圧下で行われる。焼成温度が高まる程、また焼成時間が長くなる程、気孔率は減少する。1200℃未満であると緻密質セラミック層の気孔率が5%を超え、1600℃を超えると多孔質セラミック層の気孔率が20%未満となり易い。

即ち、本発明の多層セラミック基板は多孔質セラミック層の気孔率が20～60%の範囲に、また緻密質セラミック層の気孔率が0～5%の範囲に制御されて作られる。

#### 〔発明の効果〕

以上述べたように、本発明の多層セラミック基

板はアルミナに前記(1)式に基づく低い比誘電率の多孔質セラミック層が形成され、これをアルミナの緻密質セラミック層が補強するため、従来のアルミナ基板の長所を備えながら、従来高かったアルミナ基板の比誘電率を極めて低くすることができる。この結果、超高速LSIを実装するに適した低い比誘電率の多層セラミック基板が得られる。

#### 〔実施例〕

次に本発明の実施例を図面に基づいて詳しく説明する。

#### ＜実施例1＞

アルミニウムイソプロポキシド $[Al(C_3H_7O)_3]$ を加水分解してペーマイト $[Al_2O_3H]$ を生成させ、これにpH2～4に調整した水を加えて解膠し、アルミナ濃度5重量%の安定な擬ペーマイトゾルを得た。

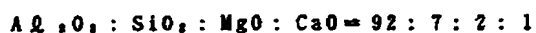
緻密質層用スラリーを調製するために、このゾルに焼結助剤としてシリカコロイド、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウムを、更に水溶性バインダ

工し導体パターン印刷を行った。

第1図に示すように、上記多孔質層用グリーンシート11の両面に接着剤として1%濃度のポリビニルブチラルのイソプロピルアルコール溶液を塗工し、このシート11の両面に上記緻密質層用グリーンシート12を重ね合わせて接着し、3層に積層された厚さ約200 $\mu m$ のグリーン成形体10を得た。

次にこのグリーン成形体10を焼成炉に入れた。同時に気孔率の生成状況調べるために上記多孔質層用グリーンシート11と同じ多孔質層用グリーンシートと、導体パターンを形成していない以外は上記緻密質層用グリーンシート12と同じ緻密質層用グリーンシートを焼成炉に入れ、これらのグリーンシートを1000℃、1200℃、1300℃、1400℃、1500℃でそれぞれ1時間、大気圧下で焼成した。3層アルミナ基板の緻密質アルミナ層及び多孔質アルミナ層はそれぞれアルミナ含有量が92%及び99.5%のアルミナ焼結体層であった。この3層アルミナ基板

としてポリビニルアルコールを添加した。これらの焼結助剤は緻密質セラミック層に焼結したときの組成比が



になるようにそれぞれ添加した。またバインダはこの固形分に対して40重量%添加混合した。これにより固形分が10重量%のスラリーを調製した。

このスラリーを移動担体である高密度ポリエチレンテープ上にドクターブレード法により厚さ約0.3mmになるようにコーティングした後、乾燥し、スラリーの分散媒である水を脱離させて厚さ約30 $\mu m$ の緻密層用グリーンシートを得た。

一方、多孔化し易くするために焼結助剤を添加しない以外は上記と同様にして厚さ約140 $\mu m$ の多孔質層用グリーンシートを得た。緻密層用グリーンシート及び多孔質層用グリーンシートをカセットセッティングした後、所定の位置にスルーホールを形成し、緻密質層用グリーンシートにのみスクリーン厚膜印刷法により導体ペーストを塗

の曲げ強度は焼成温度1000℃、1200℃、1300℃、1400℃、1500℃でそれぞれ18、36、45、45、45 kgf/mm<sup>2</sup>であった。

第2図に単層の多孔質アルミナ焼結シート及び単層の緻密質アルミナ焼結シートの焼成温度による気孔率の変化をそれぞれ示す。第2図により、緻密質層用グリーンシート単独を焼成して得られた焼結シートの気孔率が0～4%の範囲にあることから3層アルミナ基板のうち緻密質アルミナ層の気孔率も0～4%の範囲にあると類推される。また多孔質層用グリーンシート単独を焼成して得られた焼結シートの気孔率が38～60%であることから3層アルミナ基板のうち多孔質アルミナ層の気孔率も38～60%と類推される。

また第3図に3層アルミナ基板の焼成温度による基板全体の気孔率の変化を示す。また第4図にこの気孔率の変化に伴う3層アルミナ基板の比誘電率の変化を実線で示す。第4図から本実施例の3層アルミナ基板の比誘電率は3.5～5.0の極めて低い値を示した。

1400℃、1500℃でそれぞれ18、36、45、45、45 kgf/mm<sup>2</sup>であった。この3層アルミナ基板の気孔率の変化に伴う比誘電率の変化は前記実施例とほぼ同一であって、この3層アルミナ基板の比誘電率は従来のアルミナ基板の比誘電率より低い値を示した。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明実施例の多孔質層用グリーンシートと緻密質層用グリーンシートの積層状態を示す断面図。

第2図は単層の多孔質アルミナ焼結シート及び単層の緻密質アルミナ焼結シートの焼成温度による気孔率の変化をそれぞれ示す図。

第3図は本発明実施例の3層アルミナ基板の焼成温度による基板全体の気孔率の変化を示す図。

第4図はその気孔率の変化に伴う3層アルミナ基板の比誘電率の変化を示す図。

第5図はその多孔質セラミック層の両面に緻密質セラミック層が接着された焼結体の断面の粒子構造を示す電子顕微鏡写真図。

更に第5図に1500℃で焼成したときの3層アルミナ基板の断面の粒子構造を示す。第5図は3層アルミナ基板の多孔質層の部分を中心として3500倍に拡大した電子顕微鏡写真図である。この実施例の3層アルミナ基板は厚さ約70μmの多孔質アルミナ層の両面にそれぞれ厚さ約15μmの緻密質アルミナ層が一体的かつ強固に積層焼結していた。

#### <実施例2>

市販のアルミナ含有量99.0%の高純度アルミナ粉を分散相とし、水を分散媒としたアルミナ濃度6重量%のアルミナゾルを調製した。このアルミナゾル100重量%に焼結助剤として酢酸マグネシウムをMgO換算で0.05重量%添加した。更に水溶性バインダとしてポリビニルアルコールをゾル固形分に対して40重量%添加混合した。

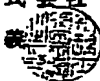
以下、実施例1と同様にして3層アルミナ基板を製造した。この3層アルミナ基板の曲げ強度は焼成温度1000℃、1200℃、1300℃、

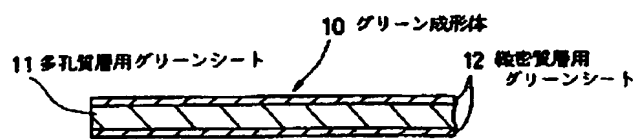
10：グリーン成形体、

11：多孔質層用グリーンシート、

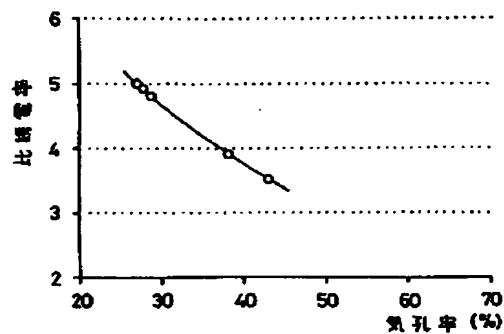
12：緻密質層用グリーンシート。

特許出願人 三菱鉛業セメント株式会社  
代理人弁理士 須田正

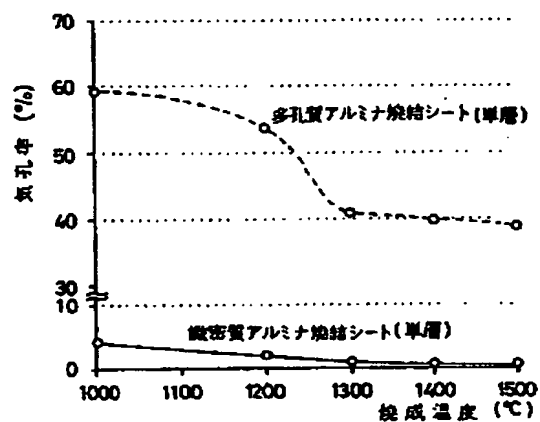




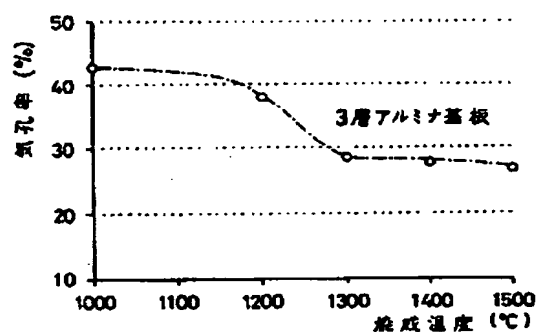
第1図



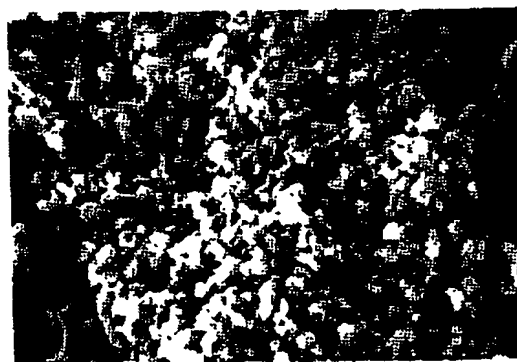
第4図



第2図



第3図



10  $\mu$ m

第5図

第1頁の続き

⑦発明者 佐藤

⑦発明者 宮沢

武 埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬2270番地 三菱鉦業セメント  
株式会社セラミックス研究所内  
修 埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬2270番地 三菱鉦業セメント  
株式会社セラミックス研究所内